

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 44 08 506 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

A61K 7/13

D 06 P 3/08

D 06 P 3/30

D 06 P 1/32

AO

⑯ Aktenzeichen: P 44 08 506.0  
⑯ Anmeldetag: 14. 3. 94  
⑯ Offenlegungstag: 21. 9. 95

⑯ Anmelder:  
Hans Schwarzkopf GmbH, 22763 Hamburg, DE

⑯ Erfinder:  
Akram, Mustafa, Dr., 22457 Hamburg, DE; Wolff, Wolfgang, 22941 Bargteheide, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Wässrige Färbemittel für Keratinfasern

⑯ Die Erfindung betrifft wässrige Färbemittel für Keratinfasern, wie Peize und Humanhaare, auf Basis von Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die unmittelbar vor der Anwendung mit einer peroxidhaltigen Zusammensetzung vermischt werden, enthaltend mindestens eine Entwicklersubstanz und mindestens eine Kupplersubstanz, sowie Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid als Haarpflegemittel. Die gefärbten Keratinfasern weisen die üblichen, bekannten Schädigungen nicht auf. Die Naßkämmbarkeit der Haare ist gegenüber mit bekannten Färbemitteln behandelten Haaren deutlich verbessert.

Zidion D

DE 44 08 506 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 038/97

5/32

## Beschreibung

Eine besondere Bedeutung für die Färbung von Haaren besitzen die sogenannten Oxidationsfärbemittel, die durch oxidative Kupplung von Entwicklungskomponenten (wie z. B. p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen oder p-Diaminopyridinen) mit Kupplungskomponenten (wie z. B. Phenolen, Resorcin, m-Aminophenolen, m-Phenylendiaminen, Naphtholen oder Pyrazolonen) entstehen. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Färbungen mit sehr guten Echtheiten. In der Pelzfärbung spielen die Oxidationsfärbemittel ebenfalls eine bedeutende Rolle. Gute Oxidationsfärbemittel müssen in erster Linie die folgenden anwendungstechnischen Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit dem jeweiligen Kupplungs- bzw. Entwicklungskomponenten die gewünschte Färbung, die ein gutes Aufzieh- und Ausgleichsvermögen auf Haar bzw. Pelz besitzen soll, in ausreichender Intensität ergeben. Die gebildeten Farbstoffe müssen allgemein stabil und speziell waschecht, lichtecht, schwefel-echt und thermostabil sein. Insbesondere dürfen sie unter den Tragebedingungen nicht zu Farbverschiebungen der ursprünglichen Nuance neigen. Darüber hinaus sollen sie toxikologisch und dermatologisch unbedenklich sein. Wässrige Färbemittel für Keratinfasern auf Basis von Oxidationsfarbstoffvorprodukten sind von Karl-heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. verbesserte und erweiterte Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg 1989, Seiten 782 bis 815; Hair Coloring, Rev. Prog. Coloration, Vol. 15, 52 ff. (1985); J. F. Corbett, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5, Edited by Venkataraman, Academic Press, New York and London, 1971 beschrieben.

Voraussetzung für eine oxidative Färbung jedoch ist, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in das Haar eindringen können. Um dieses zu gewährleisten werden zu den Haarfärbemitteln Alkalien, vorzugsweise Ammoniak, zugesetzt. Durch das Oxidationsmittel, das nicht nur zur Kupplung der Farbstoffvorprodukte dient, sondern auch das Melanin des Haares zerstört und durch das Alkali, insbesondere durch das Ammoniak, wird das Haar bei einer Färbung ziemlich geschädigt. Das Haar läßt sich dadurch schlechter kämmen. Um dieses Problem zu lösen, werden nach der Färbung oft in zwei weiteren Arbeitsschritten die Haare mit einem Shampoo und mit einem Konditionierungsmittel behandelt. Dieses ist jedoch arbeitsaufwendig und führt nicht zu befriedigenden Resultaten.

Daher bestand die dringende Aufgabe, Formulierungen mit bestimmten Inhaltsstoffen zu finden, die den Zustand des Haares bei und nach der oxidativen Färbung weniger strapazieren. Diese Aufgabe wird durch die wässrigen Färbemittel gemäß Patentansprüche 1 bis 7 vollständig gelöst.

Als Beispiele für einzusetzende Entwicklungskomponenten sind primäre aromatische oder heteroaromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe, wie p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Hydroxyethyl-1,4-diaminobenzol, Tetraaminopyrimidin, 2,5-Diaminopyridin und ihre Derivate, weitere Verbindungen der genannten Art, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie OH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen, NHR-Gruppen oder NRR-Gruppen tragen, wobei R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, anzuführen. Ferner können weitere dem Fachmann bekannte, Entwicklungskomponenten verwendung finden.

Kupplerkomponenten, wie z. B. α-Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, 1,5- bzw. 1,7-Dihydroxianaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, 6-Amino-2-methylphenol bzw. Derivate der genannten Verbindungen, können eingesetzt werden. Auch weitere, dem Fachmann bekannte, Kupplerkomponenten sind einsetzbar.

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktaufziehende Farbstoffe enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist. Die oxidative Kupplung, d. h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationsfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel sind wässrige Mittel. Darunter werden sämtliche Mittel verstanden, die in irgendeiner Weise Wasser enthalten, wie z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen. Die Zusammensetzung der Haarfärbemittel stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche kosmetischen Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind z. B. Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole, Glycerin und Glykothher wie Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettsäkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettsäkohole, oxethylierte Nonyliphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettsäkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gew. %, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew. % in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 7,5 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, z. B. Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Verwendung finden.

Bei Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die Färbemittel dieser Erfindung, welche eine Kombination von mindestens einer in der Haarfärbung bekannten Entwicklungskomponente mit mindestens einer Kupplersubstanz sowie Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxyammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid gemäß Anspruch 1 und gegebenenfalls zusätzlich direktaufziehende Farbstoffe enthalten,

kurz vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt dieses Gemisch auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Hydrogenperoxid, beispielsweise als 6%ige wäßrige Lösung und dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxodisulfat in Betracht. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom gefärbten Haar durch Spülen entfernt. Hiernach kann das Haar mit einem Shampoo nachgewaschen werden. Eine übliche Nachbehandlung mit einem Konditionierungsmittel entfällt.

Daß, das im Haarfärbemittel enthaltene Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid, Handelsname Phospholipid EFA (beschrieben in US-PS 4209449) dem Haar während und nach dem Färbevorgang überraschend vorteilhafte Eigenschaften verleiht, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Von mehreren chemisch nicht vorbehandelten Haarsträhnen wurden die Naßkämmkräfte über eine Kämmstrecke von 100 mm in Form einer Kämmkraftkurve (Universal Prüfgerät UTS 2T, Kraftaufnehmer 20 N max., Kämmgeschwindigkeit 60 mm/Minute) ermittelt. Jede Strähne wurde hierbei 10 mal gekämmt. Zur Reinigung wurden die Strähnen ausschließlich mit Laurethsulfat-Natrium gewaschen und nach dem Klarspülen mit Leitungswasser 10 Minuten in einer 1%igen Citronensäure belassen und erneut klargespült. Vor jeder Kämmkraftmessung lag die jeweilige Strähne mindestens 15 Minuten in Leitungswasser von 20°C zur gleichmäßigen Quellung. Vor dem Einspannen der Strähne in die Meßapparatur wurden die Einzelhaare durch Vorkämmen von Hand vollständig entwirrt.

Die vermessenen Strähnen wurden dann wie folgt behandelt:

A. 30 Minuten bei Raumtemperatur in einer 1:1 Mischung aus der Färbecreme nach Beispiel 1 und 6%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

B. 30 Minuten bei Raumtemperatur in einer 1:1 Mischung aus der Färbecreme nach Beispiel 1, jedoch ohne Zusatz von Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxyammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid und 6%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

C. Die nach B behandelten Haarsträhnen wurden mit einer 1%igen Lösung von Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid im Wasser eine Minute bei Raumtemperatur behandelt. Dieses entspricht der Behandlung mit einem Konditionierungsmittel.

Die Untersuchungen haben ergeben:

I. Die nach A. erfindungsgemäß behandelten Strähnen weisen einen Anstieg der Naßkämmkraft um 16,2% gegenüber unbehandelten Strähnen auf. Dies bedeutet, daß das behandelte Haar naß gut kämmbar ist und die Schädigung des Haares deutlich geringer im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren ist.

II. Die nach B. gemäß Stand der Technik behandelten Strähnen zeigen einen Anstieg der Naßkämmkraft um 31,1% gegenüber unbehandelten Strähnen. Dies bedeutet, daß das behandelte Haar naß nicht mehr gut kämmbar ist und die große Schädigung des Haares deutlich erkennbar ist.

III. Die nach C. als Vergleich behandelten Strähnen zeigen einen Anstieg an Naßkämmkraft um 36,03% gegenüber nach B. gemäß Stand der Technik behandelten Strähnen. Dieses Ergebnis zeigt, daß das Haar naß nicht mehr gut kämmbar ist und die größere Schädigung des Haares deutlich erkennbar ist. Eine Spülung mit Haarpflegemittel eine Minute lang bei Raumtemperatur liefert keine meßbare Verbesserung.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid in das Färbemittel es überraschenderweise gelungen ist, eine Verbesserung im Bereich Naßkämmverhalten bei der Verwendung dieses oxidativen Haarfärbemittels um 48% zu erzielen. Das Ergebnis der nach C. behandelten Haarsträhnen zeigt, daß durch eine Nachbehandlung mit einer 1%igem Lösung von Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid, die der Behandlungsweise eines Konditionierungsmittels entspricht, das Naßkämmverhalten nicht verbessert werden kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch, hierauf zu beschränken.

### Beispiel 1

Die folgenden Bestandteile wurden zu einer Creme verarbeitet:

60

65

	p-Toluylendiamin	1,85 g
	m-Aminophenol	0,25 g
	Resorcin	0,65 g
5	1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethyl)O-aminobenzolsulfat	0,05 g
	Polyacrylsäureammoniumsalz 1%ig	9,00 g
	Polymethacrylsäureammoniumsalz 5%ig	2,00 g
	Kaliummoleat	21,50 g
	Polyoxyethylen(10)oleylether	2,00 g
10	Titandioxid	0,80 g
	Glycerinmonostearat	2,20 g
	Cetylalkohol	13,00 g
	Decyloleat	2,30 g
15	Cetyl-stearylalkohol/Polyoxyethylen(40)rizinusöl/Natrium cetyl-stearylsulfat	1,00 g
	Cetyl-stearylalkohol/Natrium cetyl-stearylsulfat	1,50 g
	Polyoxyethylen(30)cetyl-stearylether	0,70 g
	Polyoxyethylen(3)laurylether	1,00 g
20	Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammonium-propyl)-phosphorsäureestertrichlorid	2,00 g
	Kalilauge 50%ig	2,00 g
	Tetranatrium EDTA	0,50 g
	Natriumdithionit	0,30 g
25	Ammoniak 25%ig	6,00 g
	Parfüm	0,30 g
	Wassern ad.	100g

30 50 g der vorstehend genannten Creme wurde als Haarfärbemittel kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung 6% ig. gemischt. Man lässt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf ergraute Naturhaare einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, das Haar shampooniert und getrocknet. Es hat einen farbsatten mittelbraunen Ton erhalten. Die Naßkämmbarkeit der gefärbten Haare liegt im Vergleich mit nach dem Stand der Technik gefärbten Haaren deutlich verbessert vor.

35

#### Beispiel 2

Die folgenden Bestandteile wurden zu einer Creme verarbeitet:

40

45

50

55

60

65

p-Toluylendiamin	1,00 g	
Resorcin	0,25 g	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,10 g	
2-Methylresorcin	0,10 g	5
m-Aminophenol	0,05 g	
3-Nitro-4-aminophenol	0,20 g	
Polyacrylsäureammoniumsalz 1%ig	9,00 g	
Polymethacrylsäureammoniumsalz 5%ig	2,00 g	
Kaliumoleat	21,50 g	10
Polyoxyethylen(10)oleylether	2,00 g	
Titandioxid	0,80 g	
Glycerinmonostearat	2,20 g	
Cetylalkohol	13,00 g	
Decyloleat	2,30 g	15
Cetyl-stearylalkohol/Polyoxyethylen(40)rizinusöl/Natrium	1,00 g	
cetyl-stearylsulfat		
Cetyl-stearylalkohol/Natrium cetyl-stearylsulfat	1,50 g	
Polyoxyethylen(30)cetyl-stearylether	0,70 g	20
Polyoxyethylen(3)laurylether	1,00 g	
Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid	2,00 g	
Kalilauge 50%ig	2,00 g	
Tetranatrium EDTA	0,50 g	25
Natriumdithionit	0,30 g	
Ammoniak 25%ig	6,00 g	
Parfüm	0,30 g	
Wassern, ad.	100 g	30

50 g der vorstehend genannten Creme wurde als Haarfärbemittel kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung 6%ig, gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf hellbraunen Naturhaare einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, das Haar shamponiert und getrocknet. Es hat einen farbsatten Kastanienton erhalten. Die Naßkämmbarkeit der gefärbten Haare liegt im Vergleich mit nach dem Stand der Technik gefärbten Haaren deutlich verbessert vor.

#### Patentansprüche

- Wässrige Färbemittel für Keratinfasern, wie Pelze und Humanhaare, auf Basis von Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die unmittelbar vor der Anwendung mit einer peroxidhaltigen Zusammensetzung vermischt werden, enthaltend mindestens eine Entwicklersubstanz und mindestens eine Kuppersubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß sie Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid als Haarpflegemittel enthalten.
- Färbemittel nach Anspruch 1, enthaltend das Tris-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxyammoniumpropyl)-phosphorsäureestertrichlorid in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%.
- Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es direkt aufziehende Farbstoffe enthält.
- Färbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Mittels im Bereich von ungefähr 6,0 bis 12,5 und vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 11,5 liegt.
- Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Entwicklersubstanzen ausgewählt aus der Gruppe p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2-Hydroxyethyl-1,4-diaminobenzol, p-Aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol und Tetraaminopyrimidin enthält.
- Färbemittel nach einem der Ansprüche 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Kuppersubstanzen ausgewählt aus der Gruppe  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethyl)amino benzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 2,6-Diaminopyridin enthält.
- Färbemittel gemäß einem der Ansprüche 1—6 in Form einer Farbcreme, wobei die Cremegrundlage Cetylalkohol, Polyacrylsäure, Kaliumoleat, Polymethacrylsäure, Decyloleat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylen(10)-oleylether, Polyoxyethylen(30)cetyl-stearylether, Polyoxyethylen(3)laurylether, Cetyl-stearylalkohol, Natrium cetyl-stearylsulfat, Polyoxyethylen(40)rizinusöl, Lösungsmittel, Reduktionsmittel und Alkalisierungsmittel wie KOH, NaOH oder Ammoniak enthält.

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**